(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-278274

(43)公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G01N 27/12

識別記号

庁内整理番号

FΙ

G01N 27/12

技術表示箇所

B M

審査請求 有 請求項の数4 FD (全 6 頁)

(21)出顧番号

特願平7-300512

(22)出顧日

平成7年(1995)10月26日

(31)優先権主張番号

1994 P 27489

(32)優先日

1994年10月26日

(33)優先権主張国

韓国 (KR)

(71)出願人 591044131

エルジイ・セミコン・カンパニイ・リミテ

ッド

大韓民国 チュングチェオンプグード チ

ェオンジューシ ヒャンギエオンードン

50

(72)発明者 ヒョン・ス・パク

大韓民国・ソウルーシ・ヨンドンボーグ・

デリムードン・1057-31

(74)代理人 弁理士 山川 政樹

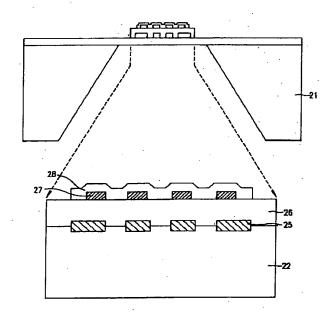
最終頁に続く

### (54) 【発明の名称】 ガスセンサ及びその製造方法

### (57)【要約】

【目的】 ヒータと電極との絶縁性を高めてガスセンサ の信頼性を向上させることのできるガスセンサ及びその 製造方法を提供すること。

【構成】 本発明によるガスセンサは、支持膜にパターン溝を形成させ、その溝内にヒータを形成させたことを特徴とする。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 背面の所定部分がエッチングされた半導体基板と、

前記半導体基板上に形成され、上部にパターン溝を有する支持膜と、

前記パターン溝に形成されたヒータと、

前記ヒータを覆って形成させた絶縁膜と、

前記絶縁膜上に形成された電極と、

前記電極を覆って形成させた感知膜とを含んでなるガス センサ。

【請求項2】 前記パターン溝は少なくともヒータの上端の両端が跳ね上がる高さだけ前記支持膜内に形成されていることを特徴とする請求項1記載のガスセンサ。

【請求項3】 半導体基板を設ける段階と、

前記半導体基板上に上部及び下部支持膜からなる支持膜 を形成する段階と、

前記支持膜上にパターン溝を形成する段階と、

前記パターン溝にヒータを形成する段階と、

前記ヒータの全面に絶縁膜を形成する段階と、

前記絶縁膜上に電極を形成する段階と、

前記電極の全面に感知膜を形成する段階と、

前記半導体基板の背面を下部支持膜が露出するようにエッチングする段階とを含んでなることを特徴とするガスセンサの製造方法。

【請求項4】 前記支持膜を形成する段階は、パターン 溝を少なくともヒータの上端の両端が跳ね上げられる高 さだけ支持膜に形成する段階を含むことを特徴とする請 求項3記載のガスセンサの製造方法。

### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はガスセンサに係り、 特にマイクロヒータを内蔵したガスセンサ及びその製造 方法に関する。

## [0002]

【従来の技術】一般に、ガスセンサはガス漏洩防止、酸素欠乏防止、窒素や炭素酸化物等による公害物質の感知、及びエンジンやボイラーの燃焼状態の制御等、多様に使用されている。このように用途が広い半導体を用いたガスセンサは大抵ガス感知部とヒータ部から構成されている。

【0003】以下、上記構成を有するガスセンサの動作 原理を説明する。まず、ガスがガスセンサの感知膜層に 接触すると、ガス分子と感知膜層との間に電荷の移動発 生するので感知膜層の電気伝導度、即ち抵抗値が変わ り、電極に流れる電流値も変わる。これにより、ガスの 存在を検出するようになっている。一方、前記ヒータに 電流が流れてヒータが発熱すると、このヒータはガス感 知膜層を加熱するようになっている。このようにガス感 知膜層を加熱することにより、感知膜層の感度と応答性 を高めるとともに感知膜層の汚染を除去することができ 50 る。

【0004】このような機能を持つヒータは、半導体技術が適用されなかった従来では、Ni-CrやTaやPt等の金属線をコイル状に巻いて使用した。尚、このようなコイル形ヒータは主にセラミックチューブ等の加熱に用いられた。しかし、前記コイル形ヒータは平板形のセンサのように集積化された素子では使用が不可能であった。従って、前記コイル形ヒータの問題点を改良したヒータとして、スクリーン印刷法によって形成されたヒータパターンを用いてセラミック基板を加熱する厚膜形ヒータが登場した。

【0005】前記厚膜形ヒータを形成するスクリーン印刷法及びガスセンサを図1ないし図3を参照して概略的に説明する。図1は従来の厚膜形ヒータの平面図である。図2は図1の厚膜形ヒータを有する従来のガスセンサの断面図である。図1に示す前記ヒータパターンを形成する前記スクリーン印刷法は、まずセラミック基板1上にヒータパターン4のあるスクリーンを載せ、それらを一定の間隔で配置した後、ヒータ物質のペースト、即5Ptペースト又はRuO。ペーストで印刷を施す。その後、前記セラミック基板1を高温で熱処理して前記ペーストに含まれた有機物質を除去し、Pt又はRuOのヒータ物質のみヒータパターンの形態通りにセラミック基板上に残るようにしてヒータを形成する。

【0006】一方、従来のガスセンサは、図2に示すように、セラミック基板1と、前記セラミック基板1の一面に形成された電極2と、前記電極2を設けた面に形成された感知膜3と、前記セラミック基板1の背面に形成された厚膜形ヒータ5とから構成される。しかし、前記従来のガスセンサにおいて、前記スクリーン印刷法によって形成された厚膜形ヒータ5は、数十マイクロ以上の厚さを有するので微細なパターンを製造することができない。また、前記厚膜形ヒータを使用する場合に電力消耗が大きく、半導体製造技術の適用が難しいという問題点がある。

【0007】一方、従来ではヒータパターンの形成時にウェットエッチング法またはドライエッチング法を使用していた。そのエッチング法を用いたヒータパターンの形成を簡単に説明すると、下記の通りである。まず、支持膜上にヒータ物質(Pt、Au)を蒸着した後、これをフォトエッチング法を用いて不要な部分のヒータ物質をエッチング溶液でエッチングのしている。しかし、前記エッチング溶液を用いるので工程が離れてあり、Pt、Auのような金属はエッチングが難しいためそれだけ正確なエッチングをすることができないという問題点がある。それで、最近はヒータパターンの形成時に別のエッチング溶液が不要であり、且つエッチングが難しい物質、例えばPt、Auのような物質を選択的に除去できるリフトオフ方法をよく使用している。

10

20

【0008】以下、前記リフトオフ方法を簡単に説明す る。まず、ヒータ物質が必要な部分は支持膜が露出する ようにし、ヒータ物質が不要な部分にはフォトレジスタ が残るようにフォトエッチングする。次に、ヒータ物質 を蒸着した後、これをアセトン溶液に浸して超音波を用 いて前記フォトレジストを溶解する。そうすると前記フ オトレジスタが除去され、前記フォトレジスト上に蒸着 されたヒータ物質も同時に剥がれる。したがって、支持 膜の露出したヒータパターンにのみヒータ物質が残るこ とになる。

【0009】最近はこのようなリフトオフ方法を用いて 微細な構造のマイクロヒータを半導体技術に適用して製 造する技術が提案された。以下、その技術を図3(a) ~(d)を参照して概略的に説明する。図3(a)~ (d) は従来のガスセンサの製造工程図であり、リフト

オフ方法を用いたヒータの製造工程断面図である。前記 図3によれば、従来のガスセンサの製造方法は、図3

(a) に示すように、まず、シリコン基板1 (図示せ ず)上にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜を成長させ て支持膜12を形成する。

【0010】その後、図3(b)に示すように、前記支 持膜12上にフォトレジスト13を塗布した後、後続工 程で蒸着されるヒータ物質を形成させない部分にだけ残 るようにフォトレジストをエッチングしてヒータパター ン13aを形成する。このとき、残るフォトレジストの 上はオーバーハング構造となるようにする。

【0011】フォトレジストからなるヒータパターン1 3 a の上端がオーバーハング構造を有するようにする理 由は下記の通りである。従来のガスセンサの製造に際し ては、支持膜上にフォトレジストを塗布して、ヒータ物 質の蒸着前にヒータ物質を設けない部分にだけ残るよう に、フォトレジストを垂直にエッチングしてヒータパタ ーンを形成する。次に、そのヒータパターンを形成させ た支持膜の全面にヒータ物質を蒸着した後、リフトオフ 工程によってヒータとしない部分を除去する。この際、 ヒータ物質はフォトレジストのヒータパターンの側面と 接触しているために、フォトレジストのエッチング工程 時に前記側面部はエッチングされずそのまま残り、不要 な部分のヒータパターンが完全には除去されなくなる。 従って、かかる問題点のために、前記のようにヒータパ 40 ターンの上部の両端がオーバーハング構造を有するよう にして、ヒータ物質が所望のヒータパターンの側面と接 触しないようにする。

【0012】次に、図3(c)に示すように、リフトオ フ方法を用いて支持膜12の全面にヒータ物質を蒸着し た後、これをアセトン溶液に浸して超音波を用いて前記 ヒータパターン13aを溶解する。この時、前記ヒータ パターン13a上に蒸着されたヒータ物質14も前記ヒ ータパターン13aとともに除去され、前記ヒータ物質 14は前記支持膜12が露出し部分にだけ残り、ヒータ 50 14 a が完成する。

【0013】しかし、図3(b)に示すようにフォトレ ジスト13をパターニングして上部の両端がオーバーハ ング構造(A)を有するようにしても、図3(c)に示 すように支持膜12の上にヒータ物質14を蒸着する場 合、ヒータ物質がヒータパターン13aの全面に垂直に 下りながら支持膜12上に蒸着されるのではなく、いろ んな角度で下りながら前記支持膜12上に蒸着されるの で、前記ヒータ物質は前記オーバーハング構造の下側面 にまで蒸着される。それによって前記ヒータ物質の両端 が跳ね上がる。従って、図3(d)に示すように、完成 したヒータ14aの両側面部分には所望しない刃形状の 垂直パターンが生ずる。

### [0014]

【発明が解決しようとする課題】このような形態のヒー タを半導体技術に適用して半導体ガスセンサを形成する 場合、前記ヒータと電極との間に形成される絶縁膜は薄 い厚さからなっているので、前記ヒータの両側面に形成 される刃形状の垂直パターンがややもすれば電極と接触 するおそれがある。これにより、ヒータと電極との絶縁 性が破壊されることにより、ガスセンサの特性が悪くな るという問題がある。

【0015】本発明は前記の問題を解決するためのもの で、その目的はヒータと電極との絶縁性を高めてガスセ ンサの信頼性を向上させることのできるガスセンサ及び その製造方法を提供することにある。

### [0016]

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するた めの本発明によるガスセンサは、背面の所定部分がエッ チングされた半導体基板と、前記半導体基板上に形成さ れ、上部にパターン溝を有する支持膜と、前記パターン 溝上に形成されたヒータと、前記ヒータの全面に形成さ れた絶縁膜と、前記絶縁膜上に形成された電極と、前記 電極の全面に形成された感知膜とを含んでなることを特 徴とする。

【0017】尚、本発明によるガスセンサの製造方法 は、半導体基板を設ける段階と、前記半導体基板上に上 部及び下部支持膜からなる支持膜を形成する段階と、前 記支持膜上にパターン溝を形成する段階と、前記パター ン溝上にヒータを形成する段階と、前記ヒータの全面に 絶縁膜を形成する段階と、前記絶縁膜上に電極を形成す る段階と、前記電極の全面に感知膜を形成する段階と、 前記半導体基板の背面を異方性エッチングする段階とを 含んでなることを特徴とする。

【発明の実施の態様】以下、本発明を添付図面を参照し て詳細に説明する。図4は本発明によるガスセンサの断 面図である。前記図4によれば、本発明によるガスセン サは、背面の所定部分がエッチングされた半導体基板 2 1と、前記半導体基板21上に形成され、上部面にパタ

ーン溝24を有する支持膜22と、前記パターン溝24 上に形成されたヒータ25aと、前記ヒータ25aの全 面に形成された絶縁膜26と、前記絶縁膜26上に形成 された電極27と、前記電極の全面に形成された感知膜 28とから構成される。ここで、前記支持膜22は下部 支持膜22aと上部支持膜22bから構成されている。 尚、前記下部支持膜22aはシリコン窒化物で形成され ており、上部支持膜22bはPSGで形成されている。 一方、これら下部及び上部支持膜22a、22bを構成 する物質としては、前記シリコン窒化物とPSGの他に 10 も互いに異なる絶縁物質を使用してもよい。

【0019】前記構成を有する本発明によるガスセンサの製造方法を図面を参照して説明する。図5、図6は本発明によるガスセンサの製造工程断面図である。まず、両面が研磨されたP型基板を半導体基板21として設け、アセトン、メタノール及び純水による標準洗浄工程を施す。その後、フッ酸で前記半導体基板21の表面に形成された自然酸化膜を除去する。

【0020】次に、図5(a)に示すように、前記半導 体基板21の上下の両面に絶縁物質として、例えばシリ 20 コン窒化物をそれぞれ数千オングストロームの厚さに塗 布してエッチングを遮断し、他の構造物を支持するため の下部支持膜22aを形成する。この際、前記シリコン 窒化物はLPCVD法でSiH:Cl:ガスとNH:ガス を用いて約800℃の温度で蒸着する。その後、両面に 前記下部支持膜22aが形成されている半導体基板21 の前面に絶縁物質として、例えばPSGを数千オングス トローム~数万オングストローム程度の厚さに塗布して 上部支持膜22bを形成することにより、前記下部支持 膜22aとともに2重構造の支持膜22を形成する。こ の際、前記絶縁物質としてはPSGの他にもエッチング が容易であり、熱的遮断性に優れており、機械的強度に 優れた特性を有する物質なら何でも良い。尚、前記PS GはAPCVD法でSiH.ガスとPH。及びO2 ガスを 用いて約450℃の温度で蒸着する。次に、基板を洗浄 した後フォトレジストの接着力を向上させるために、前 記基板を有機シランの一種であるHMDS(Hexamethyl disilazane: (CH3) 3 SiNHSi (CH3) 3) で コーティングする。その後、その上にフォトレジストを 塗布して約90℃で20分間保持した後、露光及び現像 40 してヒータパターン23aを形成する。

【0021】次に、図5(b)に示すように、前記ヒータパターンを形成させた前記支持膜22の上部部分をヒータパターンと同じ位置をエッチング液で所定の深さだけエッチングしてパターン溝24を形成する。この際、前記エッチングされた支持膜の上端は前記ヒータパターンの上端とともにオーバーハング構造となるようにする。

【0022】次に、図5 (c) に示すように、前記支持 膜22のパターン溝24上にヒータ物質25として、例 50 えばP t 金属を蒸着する。この際、前記P t はその自体が安定であり且つ溶ける温度が非常に高いため、スパッタリング方法を使用して蒸着する。尚、前記ヒータ物質25と支持膜22との間には接着力を増進させるために、数百オングストロームのT i 層を形成することもできる。従って、本発明における支持膜22は、少なくともオーバーハング構造を有する上端の両端がはね上げられる高さだけエッチングされるために、前記支持膜22の上に刃形状の垂直パターンが上がることができなくなる

【0023】次に、図6(d)に示すように、リフトオフ工程によって前記ヒータパターン23aを除去する。この際、前記ヒータパターン23a上に形成されたヒータ物質25も前記ヒータパターン23aとともに除去される。その後、基板の全面にシリコン窒化物のような絶縁物質をスパッタリング方法で蒸着させて絶縁膜26を形成する。

【0024】その後、図6(e)に示すように、前記絶縁膜26を選択的にエッチングしてコンタクトホール(図示せず)を形成した後、前記コンタクトホール内に電極27を形成する。次に、前記電極27の全面に触媒が添加された金属酸化物を塗布してガス感知膜28を形成する。

【0025】次に、図6(f)に示すように、最後の工程として、前記のように基板の前面部での工程が終わると、熱遮断効果を高めるために半導体基板21の底面にある下部支持膜であるシリコン窒化物をフォトレジストの作業後ドライエッチングしてエッチングウィンドウ(etching window)を形成する。その後、半導体基板21を前面部のシリコン窒化物が露出するまで数時間KOH溶液によって方向性エッチング、即ち異方性エッチングを行う。こういう形態で基板の背面のエッチングを完了すると、後面構造を有するガスセンサが完成する。

### [0026]

【発明の効果】以上説明したように、本発明ではヒータが形成される部位である支持膜の上部を所定の深さだけエッチングして、このエッチング深さによってヒータの上部両側に形成される刃形状の垂直パターンが支持膜の上に上がらないようにすることにより、ヒータと電極間の安全な絶縁距離を確保することができるので、ヒータと電極を確実に絶縁させることができる。つまり、本発明によるガスセンサは絶縁効果に優れているので、ガスセンサを高温で長期間動作させる場合にもセンサの長期信頼性を確保することができる。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 従来の厚膜形ヒータの平面図である。

【図2】 図1の厚膜形ヒータを有するガスセンサの断面図である。

【図3】 従来の他のガスセンサの工程断面図であり、 ヒータ形成時の製造工程図である。

本発明によるガスセンサの断面図である。

【図5】 本発明によるガスセンサの製造工程断面図で

ある。

[図6] 本発明によるガスセンサの製造工程断面図で

ある。

【符号の説明】

a

21 半導体基板

\* 2 2 支持膜

24 パターン溝

25a ヒータ

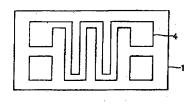
26 絶縁膜

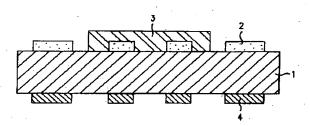
27 電極

28 感知膜

【図1】

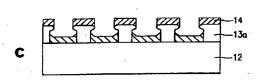
【図2】





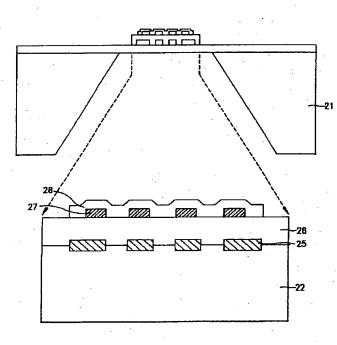
【図3】

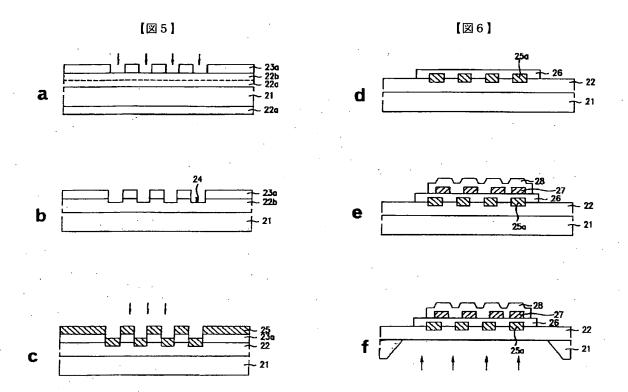
b



Pred Pred Pred

【図4】





### フロントページの続き

(72)発明者 ヒョン・ウ・シン

大韓民国・ソウルーシ・ソチョーグ・ウミョンードン(番地なし)・エルジイエレクトロニクスインコーポレーテッド エレクトロニクテクノロジイインスティテュート内

(72) 発明者 チョル・ハン・ゴン

大韓民国・ソウルーシ・ソチョーグ・ウミョンードン (番地なし)・エルジイエレクトロニクスインコーポレーテッド エレクトロニクテクノロジイインスティテュート内

(72)発明者 ヒョン・ギ・ホン

大韓民国・ソウルーシ・ソチョーグ・ウミョンードン(番地なし)・エルジイエレクトロニクスインコーポレーテッド エレクトロニクテクノロジイインスティテュート内

(72)発明者 ドン・ヒョン・ユン

大韓民国・ソウルーシ・ソチョーグ・ウミョンードン (番地なし) ・エルジイエレクトロニクスインコーポレーテッド エレクトロニクテクノロジイインスティテュート内

(72)発明者 ギュ・ゾン・リ

大韓民国・ソウルーシ・ソチョーグ・ウミョンードン (番地なし)・エルジイエレクトロニクスインコーポレーテッド エレクトロニクテクノロジイインスティテュート内

(72)発明者 ソン・テ・キム

大韓民国・ソウルーシ・ソチョーグ・ウミョンードン(番地なし)・エルジイエレクトロニクスインコーポレーテッド エレクトロニクテクノロジイインスティテュート内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-278274

(43)Date of publication of application: 22.10.1996

(51)Int.Cl.

### GO1N 27/12

(21)Application number: 07-300512

(71)Applicant: LG SEMICON CO LTD

(22)Date of filing:

26.10.1995 (72)Invento

(72)Inventor: HYEON-SOO PARK

HYUN-WOO SHIN KWON CHUL-HAN HYUN GI HON DON HYON YUN GYU ZON RI

GYU ZON RI SONG TE KIM

(30)Priority

Priority number : 94 9427489

Priority date : 26.10.1994

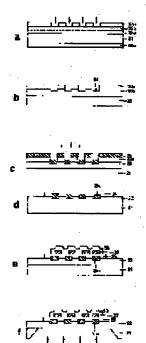
Priority country: KR

## (54) GAS SENSOR AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the insulation property of a heater and an electrode and to improve the reliability of a gas sensor by providing the heater within a pattern groove formed on a supporting film and forming the electrode on an insulation film deposited on the heater surface.

SOLUTION: A lower support film 22a is formed by depositing, for example, silicon nitride on the upper and lower surfaces of a semiconductor substrate 21 as an insulation substance and further, for example, PSG is applied to a film 22b at the surface side on a substrate 21 as an insulation substance to form a support film 22 in double structure along with the film 22a. Then, a heater pattern 23a is exposed and developed on the support film 22b and a pattern groove 24 with a specific depth is formed at the upper portion of the film 22 at the same position as that of the pattern 23a. Then, a heater 25b is formed on the groove 24 by, for example, Pt metal, surplus heater substance 25 is eliminated along



with the pattern 23a, an insulation film 26 is deposited on the entire surface of the substrate 21, an electrode 27 is arranged on the insulation film 26, and then a metal oxide where a catalyst is added is applied to the entire surface of the electrode 27, thus forming a gas detection film 28.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

2645816

09.05.1997